

THOMSON

DELPHION

RESEARCH

PRODUCTS

INSIDE DELPHION

My Account

Search: Quick/Number Boolean Advanced Derwent

Help

The Delphion Integrated View: INPADOC Record

Buy Now: ☒ PDF | More choices...Tools: Add to Work File: ☐ Create new Work File View: Jump to: ☒ Email this to a friend

Title: JP7065074B4:

Country: JP Japan

Kind: B4 Published Examined Patent Application¹ (See also: JP4270798A2)

Inventor: None

Assignee: None

Published / Filed: 1995-07-12 / 1991-05-21

Application Number: JP1991000218129

IPC Code: C11D 7/54; B01J 31/28; B01J 31/32; C07B 61/00; C11D 3/395; D06L 3/02;

ECLA Code: None

Priority Number: 1990-05-21 GB1990000011338

1990-12-18 GB1990000027415

INPADOC None Buy Now: [Family Legal Status Report](#)Legal Status: CH FR IT LI NL SE
Designated Country:

Family:

Buy PDF	Publication	Pub. Date	Filed	Title
<input checked="" type="checkbox"/>	ZA9103837A	1993-01-27	1991-05-21	BLEACH ACTIVATION
<input checked="" type="checkbox"/>	ZA9103836A	1993-01-27	1991-05-21	BLEACH ACTIVATION
<input type="checkbox"/>	US5246621	1993-09-21	1991-05-21	Bleach activation by manganese-based coordination complexes
<input type="checkbox"/>	US5244594	1993-09-14	1991-05-21	Bleach activation multinuclear manganese-based coordination complexes
<input checked="" type="checkbox"/>	NO0911943A0	1991-05-16	1991-05-16	BLEKE- OG OKSYDASJONSKATALYSATOR, BLEKE- /RENGJOERINGSPROCESS, SAMT BLEKEBLANDING.
				BLEKE- OG OKSYDASJONSKATALYSATORER,



High Resolution

<input checked="" type="checkbox"/>	NO0911943A	1991-11-22	1991-05-16	BLEKE- /RENGJOERINGSPROCESS, SAMT BLEKEBLANDING
<input checked="" type="checkbox"/>	NO0911942A0	1991-05-16	1991-05-16	BLEKE- OG OKSYDASJONSKATALYSATOR, BLEKEPROCESS SAMT BLEKEBLANDING.
<input checked="" type="checkbox"/>	NO0911942A	1991-11-22	1991-05-16	BLEKE- OG OKSYDASJONSKATALYSATORER, BLEKEPROCESS SAMT BLEKEBLANDING
<input checked="" type="checkbox"/>	KR9501046B1	1995-02-08	1991-05-22	BLEACH ACTIVATION
<input checked="" type="checkbox"/>	KR9501045B1	1995-02-08	1991-05-22	BLEACH ACTIVATION
<input checked="" type="checkbox"/>	JP7065074B4	1995-07-12	1991-05-21	
<input checked="" type="checkbox"/>	JP6269676A2	1994-09-27	1991-05-21	ACTIVATION OF BLEACHING AGENT
<input checked="" type="checkbox"/>	JP4270798A2	1992-09-28	1991-05-21	ACTIVATION OF BLEACHING AGENT
<input checked="" type="checkbox"/>	JP2613707B2	1997-05-28	1991-05-21	
<input checked="" type="checkbox"/>	IN0173875A	1994-07-30	1991-05-20	A BLEACHING COMPOSITION
<input checked="" type="checkbox"/>	IN0172881A	1993-12-25	1991-05-20	BLEACHING COMPOSITION
	GB9027415A0	1991-02-06		
	GB9011338A0	1990-07-11		
<input checked="" type="checkbox"/>	ES2100925T3	1997-07-01	1991-05-15	ACTIVACION DE BLANQUEADOR.
<input checked="" type="checkbox"/>	ES2100924T3	1997-07-01	1991-05-15	ACTIVACION DE BLANQUEADOR.
<input checked="" type="checkbox"/>	EP0458398B1	1997-03-26	1991-05-15	Bleach activation
<input checked="" type="checkbox"/>	EP0458398A3	1992-01-15	1991-05-15	Bleach activation
<input checked="" type="checkbox"/>	EP0458398A2	1991-11-27	1991-05-15	Bleach activation
<input checked="" type="checkbox"/>	EP0458397B1	1997-03-26	1991-05-15	Bleach activation
<input checked="" type="checkbox"/>	EP0458397A3	1992-01-15	1991-05-15	Bleach activation
<input checked="" type="checkbox"/>	EP0458397A2	1991-11-27	1991-05-15	Bleach activation
<input checked="" type="checkbox"/>	DE69125310T2	1997-07-03	1991-05-15	BLEICHMITTELAKTIVIERUNG
<input checked="" type="checkbox"/>	DE69125310C0	1997-04-30	1991-05-15	BLEICHMITTELAKTIVIERUNG
<input checked="" type="checkbox"/>	DE69125309T2	1997-07-03	1991-05-15	BLEICHMITTELAKTIVIERUNG
<input checked="" type="checkbox"/>	DE69125309C0	1997-04-30	1991-05-15	BLEICHMITTELAKTIVIERUNG
<input checked="" type="checkbox"/>	CA2042738C	1997-10-14	1991-05-16	BLEACH ACTIVATION
<input checked="" type="checkbox"/>	CA2042738AA	1991-11-22	1991-05-16	BLEACH ACTIVATION
<input checked="" type="checkbox"/>	CA2042736C	1998-09-29	1991-05-16	BLEACH ACTIVATION
<input checked="" type="checkbox"/>	CA2042736AA	1991-11-22	1991-05-16	BLEACH ACTIVATION
<input checked="" type="checkbox"/>	BR9102086A	1991-12-24	1991-05-21	CATALISADOR DE OXIDACAO E ALVEJANTE, PRECURSOR ALVEJANTE, PROCESSO ALVEJANTE OU DE LIMPEZA EMPREGANDO UM AGENTE ALVEJANTE COMPREENDENDO UM COMPOSTO PEROXI E COMPOSICAO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-65074

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)7月12日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 1 D 7/54				
B 0 1 J 31/28		M		
31/32		M		
C 0 7 B 61/00	3 0 0			
C 1 1 D 3/395				

請求項の数24(全 17 頁) 最終頁に続く

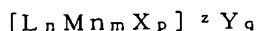
(21) 出願番号	特願平3-218129	(71) 出願人	590003065 ユニリーバー・ナームローゼ・ベンノート シヤープ オランダ国ロッテルダム、ヴェーナ 455
(22) 出願日	平成3年(1991)5月21日	(72) 発明者	トーマス・ラウイス・エフ・フアブレ オランダ国、2642・ペー・エス・ペイナツ ケル、ペー・ノーエイストラート・2
(65) 公開番号	特開平4-270798	(72) 発明者	ロナルド・ハジエ オランダ国、2313・エス・ペー・レイデ ン、フアント・ホツフストラート・16・ア ー
(43) 公開日	平成4年(1992)9月28日	(74) 代理人	弁理士 川口 義雄 (外2名)
(31) 優先権主張番号	9 0 1 1 3 3 8 . 2		
(32) 優先日	1990年5月21日		
(33) 優先権主張国	イギリス (G B)		
(31) 優先権主張番号	9 0 2 7 4 1 5 . 0		
(32) 優先日	1990年12月18日		
(33) 優先権主張国	イギリス (G B)		

審査官 今村 玲英子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 漂白剤の活性化

【特許請求の範囲】



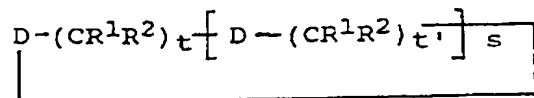
(式中、M_nはI I、I I I、I VまたはVの酸化状態
もしくはその組み合わせをとり得るマンガン、鉄またはそ
の混合物であり、n及びmはそれぞれ1～4の整数であ
り、Xは配位種または架橋種を表し、pは0～12の整*

【請求項1】 式(A)：

(A)

*数であり、Yは対イオンであって、その種類は正、ゼロ
もしくは負であり得る錯体の電荷zに依存し、qはz/
[Yの電荷]であり、Lは一般式：

【化1】

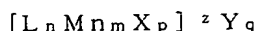


(式中、R¹及びR²は0、H、任意に置換されたアル
キルまたはアリールであり、t及びt'はそれぞれ2～
3の整数であり、各DはそれぞれN、NR、PR、O又
はSであり、ここでRはH、任意に置換されたアルキル

またはアリールであり、sは2～5の整数である)を有
する大環式有機分子であるリガンドである)を有する金
属錯体からなることを特徴とする漂白・酸化触媒。

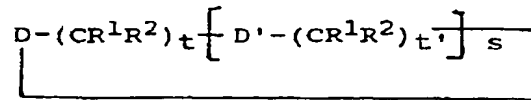
【請求項2】 式(A)：

(A)



(式中、MnはI I、I I I、I VまたはVの酸化状態をとり得るマンガンまたはその混合物であり、Xは小さな配位イオン及び／または架橋分子、或いはその組み合 *

*せを表し、Lは一般式：
【化2】



(式中、R¹及びR²はO、H、任意に置換されたアルキルまたはアリールであり、D及びD'はそれぞれN、NR、PR、O又はSであり、ここでRはH、任意に置換されたアルキルまたはアリールであり、t及びt'はそれぞれ2～3の整数であり、sは2～4の整数である)を有する大環式有機分子である)を有するマンガン錯体からなることを特徴とする請求項1に記載の触媒。

【請求項3】 pが3～6であることを特徴とする請求項1または2に記載の触媒。

【請求項4】 n及びmが2であることを特徴とする請求項3に記載の触媒。

【請求項5】 D及びD'がそれぞれNHまたはNRであり、sは2であり、R¹及びR²はHであることを特徴とする請求項4に記載の触媒。

【請求項6】 D及びD'がNCH₃であり、t及びt'は2であることを特徴とする請求項5に記載の触媒。

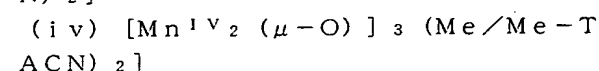
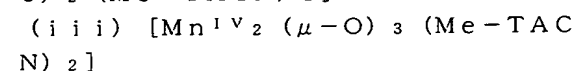
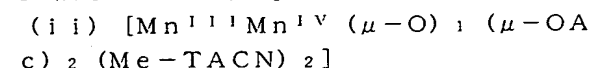
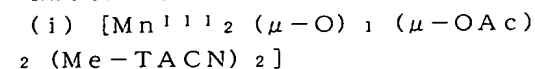
【請求項7】 D及びD'がそれぞれNHまたはNRであり、sは2であり、R¹及びR²はそれぞれHまたはアルキルであることを特徴とする請求項4に記載の触媒。

【請求項8】 D及びD'がNCH₃であり、t及びt'は2であることを特徴とする請求項7に記載の触媒。

【請求項9】 リガンドLが1, 4, 7-トリメチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナンであることを特徴とする請求項6に記載の触媒。

【請求項10】 リガンドLが2-メチル-1, 4, 7-トリメチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナンであることを特徴とする請求項8に記載の触媒。

【請求項11】 コア錯体は



(式中、Me-TACNは1, 4, 7-トリメチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナンであり、Me/Me-TACNは2-メチル-1, 4, 7-トリメチル-

1, 4, 7-トリアザシクロノナンである)から選択されることを特徴とする請求項9に記載の触媒。

【請求項12】 ペルオキシ化合物を含む漂白剤を使用する漂白または洗浄方法であって、前記漂白剤が触媒量の請求項1～11のいずれかに記載の触媒により活性化されていることを特徴とする方法。

【請求項13】 触媒がマンガン錯体であり、漂白水溶液中0.001～100ppmのマンガンレベルで使用されることを特徴とする請求項12に記載の方法。

【請求項14】 マンガンレベルが0.01～20ppmであることを特徴とする請求項13に記載の方法。

【請求項15】 漂白剤が、過酸化水素、過酸化水素遊離化合物、過酸化水素発生系、過酸とその塩、過酸漂白前駆体、及びその混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項12、13または14に記載の方法。

【請求項16】 請求項11に記載の触媒を使用することを特徴とする請求項15に記載の方法。

【請求項17】 ペルオキシ化合物と、請求項1～11のいずれかに記載の触媒とを含むことを特徴とする漂白組成物。

【請求項18】 2～30重量%のペルオキシ化合物と、0.0005～0.5重量%のマンガン含量に相当する量の触媒とを含むことを特徴とする請求項17に記載の組成物。

【請求項19】 マンガン含量が0.001～0.25重量%であることを特徴とする請求項18に記載の組成物。

【請求項20】 ペルオキシ化合物が、過酸化水素、過酸化水素遊離化合物、過酸化水素発生系、過酸とその塩、過酸漂白前駆体、及びその混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項17～18のいずれかに記載の組成物。

【請求項21】 更に、50重量%までの量の界面活性物質を含むことを特徴とする請求項20に記載の組成物。

【請求項22】 更に、5～80重量%の量の洗浄ビルダーを含むことを特徴とする請求項21に記載の組成物。

【請求項23】 更に、プロテアーゼ、セルラーゼ、リパーゼ、アミラーゼ、オキシダーゼ及びその混合物からなる群から選択される酵素を含むことを特徴とする請求

5

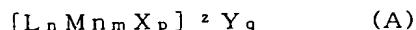
項20、21または22に記載の組成物。

【請求項24】 触媒が請求項11に記載のものであることを特徴とする請求項17～23のいずれかに記載の組成物。

【発明の詳細な説明】本発明は、過酸化水素または水溶液中で過酸化水素を遊離する過酸化水素アダクト並びにペルオキシ酸のごときペルオキシ化合物を使用する漂白剤の活性化に係る。本発明はまた、ペルオキシ化合物を活性化または触媒する化合物、ペルオキシ化合物の触媒を含有する洗浄漂白組成物のごとき漂白組成物、上記種類の組成物を使用して行なう基体（substrate）の漂白及び／または洗浄方法に係る。より詳細には本発明は、ペルオキシ化合物漂白剤の改良された漂白活性化触媒としての遷移金属化合物の新規な使用に係る。洗濯用のペルオキシ漂白剤は従来から公知である。かかる漂白剤は、沸点または沸点に近い温度で使用され、衣類などのしみ抜き、特に茶、果物及びワインのしみ抜きに有効である。ペルオキシ漂白剤の効力は60℃以下の温度で極端に低下する。多くの遷移金属イオンが、 H_2O_2 及び H_2O_2 を遊離するペル化合物、例えばペルホウ酸ナトリウムの分解を触媒することは公知である。また、低温で十分な漂白効果を得るために、遷移金属塩をキレート化剤と共に使用してペルオキシ化合物を活性化させ得ることも示唆されている。遷移金属とキレート化剤との全ての組み合わせがペルオキシ化合物漂白剤の漂白作用の改良に適しているとは予想されなかった。実際、多くの組み合わせは、漂白作用に対して全く無効であるか、むしろ逆効果であることが判明した。金属イオン／キレート化剤の組み合わせがペルオキシ化合物漂白剤の漂白作用に対して与える効果を予測できるような特定の法則は存在しないと考えられる。従来技術におけるこのような示唆はすべて、遊離金属イオンを触媒的に活性の種として含有し、従って実際には、特に低温洗浄に使用されたときにはしばしば、極めて不安定及び／または不満足な結果を与える系に関して得られたものである。洗浄漂白組成物中で遷移金属が漂白剤触媒として有効であるためには、遷移金属化合物が非漂白経路によるペルオキシ分解を不当に促進しないこと、及び、加水分解的及び酸化的に安定であることが必要である。従来の最も有効なペルオキシ漂白剤触媒は、遷移金属としてコバルトをベースとしている。しかしながら、遷移金属としてコバルトをベースとした触媒を洗剤配合物に添加することは、環境的な見地から判断すると容認し難い。多くの特許においては、環境的に容認されるマンガンを遷移金属として使用している。しかしながらこれらの特許出願はすべて、遊離マンガンイオンを使用しており、加水分解的に安定であるという要件を満たすことができない。米国特許第4,728,455号は、高い加水分解安定性及び高い酸化安定性を有するペルオキシ漂白剤触媒として $Mn(III)$ -グルコネ

6

ートを使用することを記載している。しかしながら、所望の触媒系を得るためには、リガンド（グルコネート）対マンガンの比を比較的大きい値にする必要がある。更に、マンガンをベースとしたこれらの触媒は、約20℃～40℃の低い温度範囲で漂白に使用したときには十分に作用しない。また、しみ抜き効果が限られており、多くの種類のしみに有効に使用することができない。発明者等は、（洗浄工程中及び洗濯機のディスペンサー中の双方において）安定性の要件を満たし、多くの種類のしみに対するペルオキシ化合物の漂白作用を触媒すべく低温範囲でも極めて活性の1群の遷移金属錯体を知見し、これらの錯体群を明確に定義することに成功した。本発明の目的は、特に過酸化水素及び過酸化水素-遊離または-発生化合物を包含するペルオキシ化合物、並びに、ペルオキシ酸前駆物質を包含するペルオキシ酸化合物のごとき酸化剤による多くのしみに対する低温での漂白を活性化する改良された遷移金属触媒を提供することである。本発明の別の目的は、例えば10～40℃の中低温で有効な改良された漂白組成物を提供することである。本発明の更に別の目的は、低温での洗浄に特に有効な新規な改良された漂白剤配合洗剤を提供することである。本発明のまた別の目的は、新規な改良された漂白剤配合洗剤を含有する洗濯用水性液体洗剤媒体を提供することである。本発明の別の目的は、洗濯物及び硬質表面などの基体の洗浄と漂白（自動皿洗い機、一般クリーニングなど）、並びに、繊維産業、製紙産業及び木材パルプ産業とその他の関連産業において有効に使用されるペルオキシ化合物漂白剤と繊維金属触媒とを含む改良された漂白系を提供することである。本発明の上記及びその他の目的並びに本発明の特徴及び利点は以下の記載より理解されよう。本発明の触媒は、オレフィン、アルコール、芳香族エーテル、スルホキシド及び種々の染料のごとき広い範囲の有機分子のペルオキシ酸化に使用されてもよく、また、布地の洗濯中に染料の転移を阻止するために使用されてもよい。本発明の改良された遷移金属漂白剤触媒は非コバルト金属をベースとし、好ましくは、式



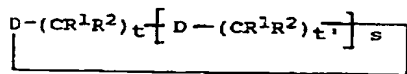
【式中、MnはI、II、IVもしくはV酸化状態のマンガンを示し、n及びmは別々に1～4の整数を示し、Xは配位種または架橋種であつて、例えば H_2O 、 OH^- 、 O^{2-} 、 S^{2-} 、 $>S=O$ 、 N^{3-} 、 HOO^- 、 O_2^{2-} 、 O_2^{1-} 、 $R-CO$ 、 O^- でRがHまたは置換もしくは未置換のアルキルもしくはアリアル、 NR_3 でRがHまたは置換もしくは未置換のアルキルもしくはアリアル、 Cl^- 、 SCN^- 、 N_3^- など、または、その組み合わせを示し、pは0～12、好ましくは3～6の整数を示し、Yは錯体の電荷zに基づく性質の対イオンを示し、zは錯体の電荷を正の整数、零または負の整数で示し、zが正のとき、Yはア

(4)

7

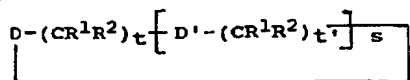
ニオン、例えば Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 ClO_4^- 、 NCS^- 、 PF_6^- 、 RSO_4^- 、 OAc^- 、 BPh_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 RSO_3^- 、 RSO_4^- などであり、 z が負のとき、 Y はカチオン、例えばアルカリ金属、アルカリ土類金属または (アルキル) アンモニウムカチオンなどを示し、 q は $z / [Y \text{ の電荷}]$ を示し、 L は一般式：

【化 3】



{ R^1 及び R^2 の各々は、O、H、置換もしくは未置換のアルキルもしくはアリール、 D の各々は個別に、N、NR、PR、O または S で R は H、置換もしくは未置換のアルキルもしくはアリールを示し、 D が N のとき、この D に結合したヘテロ炭素原子の 1 つが不飽和で $-\text{N}=\text{CR}^1-$ フラグメントを形成し、 t 及び t' の各々は個別に 2 または 3 であり、 s は 2、3、4 または 5 である } で示される大環状有機分子から成るリガンドである } で示されるマンガン錯体から成る。上記に示す錯体の式 (A) において、配位種または架橋種 X は好ましくは、小さい配位イオンまたは架橋分子またはその組み合わせであり、リガンド L は好ましくは一般式：

【化 4】

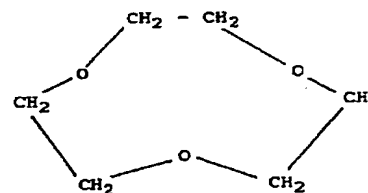
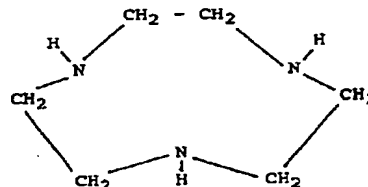


[式中、 R^1 及び R^2 の各々は、O、H、置換もしくは未置換のアルキルもしくはアリールを示し、 D 及び D' の各々は個別に N、NR、PR、O または S で R は H、置換もしくは未置換のアルキルもしくはアリールを示

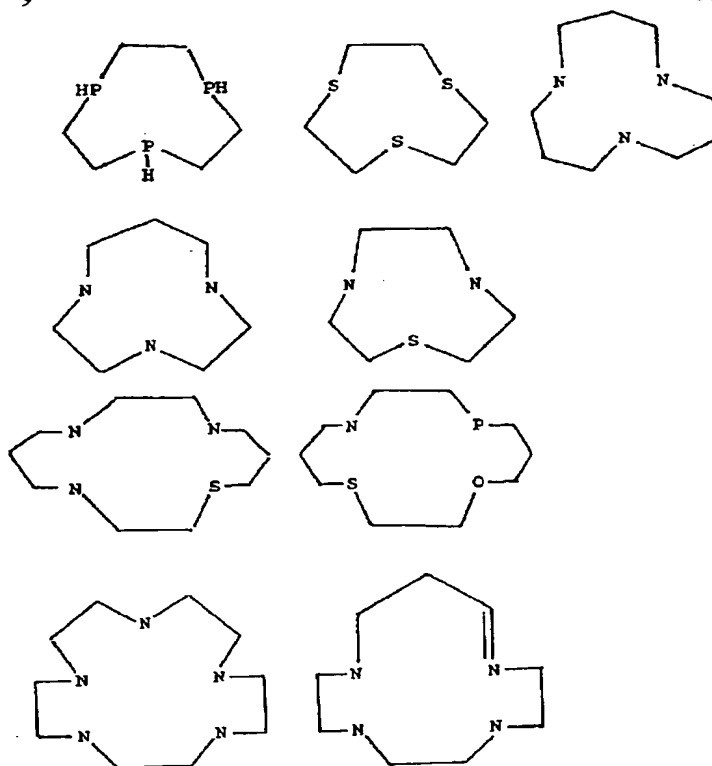
8

し、 t 及び t' の各々は個別に 2 または 3 の整数であり、 s は 2 ~ 4 の整数である } で示される大環状有機分子である。好ましくは $n=m=2$ である。また、同様の式 (A) の鉄錯体 [式中、 Mn が Fe で置換され、 Fe が I I、I I I、I V または V 酸化状態またはその混合物のいずれでもよい] も触媒として使用できるが、マンガン錯体のほうが好ましい。好ましいリガンドは、式中の D または D' が NH または NR を示し、 t 及び t' が 2 または 3 で、 s が 2、 R^1 及び R^2 が H を示す錯体であり、より好ましいリガンドは D または D' が NCH_3 で、 $t=t'=2$ の錯体である。その他の好ましいリガンドは、式中の D または D' が NCH_3 で $t=t'=2$ 、 s が 2、及び R^1 及び R^2 の各々が H またはアルキルを示す錯体である。最も簡単な形態のリガンドの例は：

【化 5】

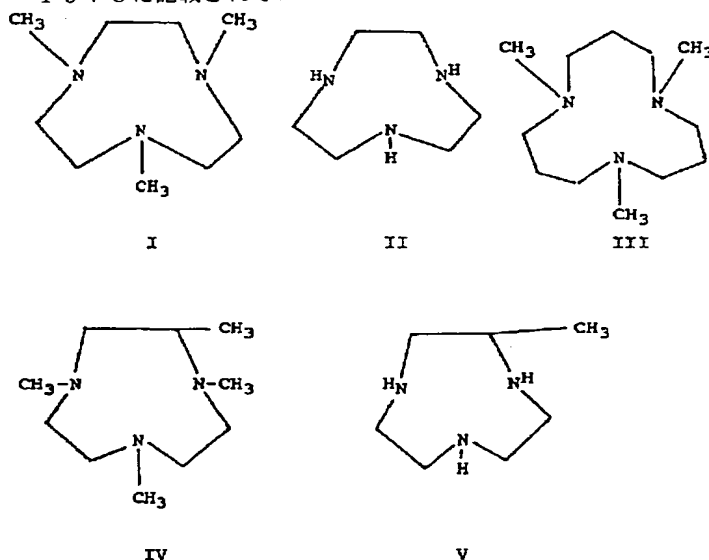


【化 6】



であり、その調製方法は、Atkins 他による化学文献、「Organic Synthesis」, 5
8, pp. 86~98, 1978に記載されてい *

*る。これらのうちで最も好ましいリガンドは：
 【化7】



である。リガンドIは、1, 4, 7-トリメチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン (略号Me-TACN) であり、リガンドIIは、1, 4, 7-トリアザシクロノナン (略号TACN) であり、リガンドIIIは、1, 5, 9-トリメチル-1, 5, 9-トリアザシクロドデカン (略号Me-TACD) であり、リガンドIVは、2-メチル-1, 4, 7-トリメチル-1, 4, 7

トリアザシクロノナン (略号Me/Me-TACN) であり、リガンドVは、2-メチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン (略号Me/TACN) である。リガンドI及びIVが特に好ましい。予め形成されるかまたは洗浄工程中に形成されるこれらのリガンドのマンガン錯体は単核でも多核でもよい。リガンドの種類及びマンガンの酸化状態次第で、2核または多核のマンガン錯体

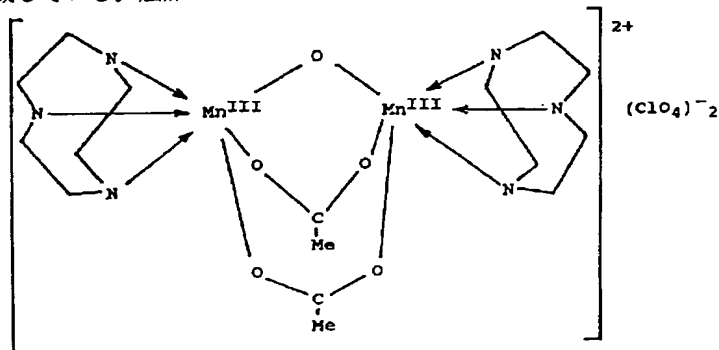
11

12

を形成し得る。該錯体中で配位種及び／または架橋種X
がMn中心間の架橋を形成している。触媒のいくつかの*

*例は：

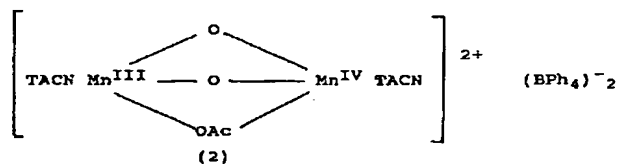
【化8】



(1)



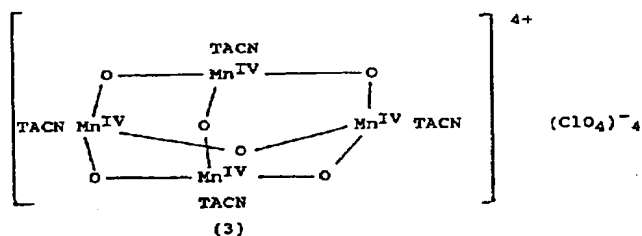
【化9】



(2)



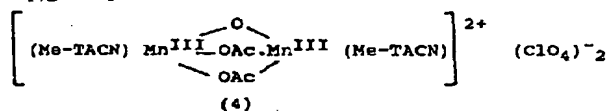
【化10】



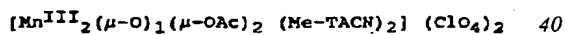
(3)



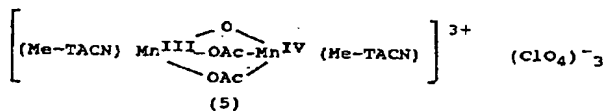
【化11】



(4)



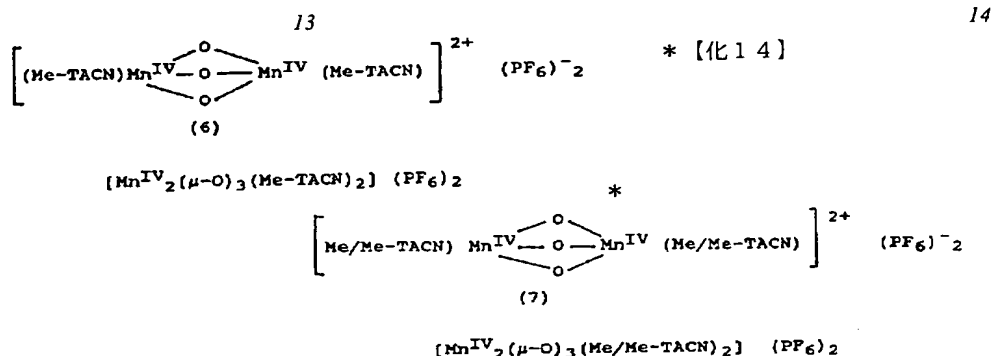
【化12】



(5)

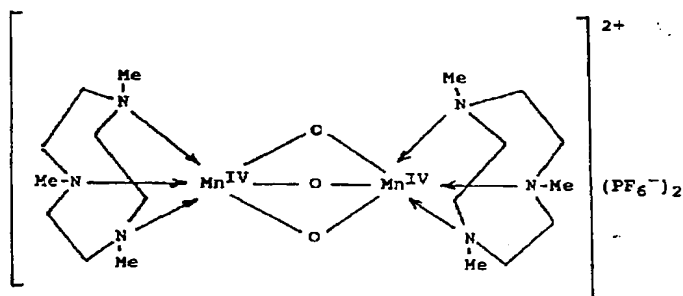


【化13】

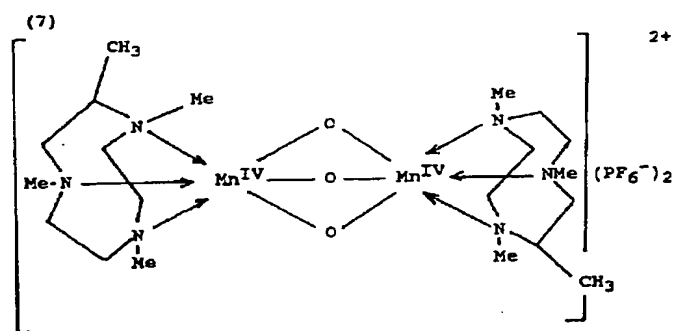


である。これらの錯体は、予め形成されているかまたは洗淨工程中にその場で形成されたかにかかわらず、より低い温度で多くの種類のしみに対するペルオキシ化合物の漂白活性化を従来公知のMnベースの触媒よりもはるかに有効に行なう触媒である。更に、これらの触媒 ※

※は、次亜塩素酸塩のような酸化剤の存在下でも、加水分解及び酸化に逆らう高い安定性を有する。好ましい錯体は式(4)、(5)、(6)及び(7)の錯体であり、最も好ましい錯体は式(6)及び(7)の錯体である。 【化15】



【化16】



触媒活性は $[\text{L}_n\text{Mn}_m\text{X}_p]^{2+}$ コア錯体に依存しており、 Y_q は触媒活性に対してほとんど無効であるが触媒の調製方法の結果として存在することに注目されたい。本発明に記載されたいくつかの錯体はこれまでも、例えば天然マンガタンパク質複合体のモデルとして化学的及び実験的な探求のために調製されたが、その実用化が考慮されたことはない(K. Wieghardt 他, Journal of American Chemical Society, 1988, 110, pp. 7398 及び該文献で引用された参考文献、並びに K. Wieghardt 他, Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, 19

88, p. 1145)。本発明の新規な漂白剤触媒として有用なマンガ配位錯体は、文献に記載されたいくつかのマンガ錯体と同様に以下の方法で調製及び合成され得る。

$[\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\mu\text{-O})_6(\text{TACN})_4] (\text{ClO}_4)_4$ の調製

(Mn^{II} を Mn^{IV} に酸化して $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2$ を形成させるすべての酸素を除くために) 使用以前に溶媒を完全にガス抜きした。特に注釈がなければ、アルゴン雰囲気下に室温で反応を生起させた。磁気攪拌器を備えた 25 ml の丸底フラスコで、333mg (2.58mmol) の 1, 4, 7-トリアザシクロノナンを 10ml のエタノール/水 (85/15) に溶解して、無色透明溶

15

液 (pH>11) を得た。次いで、0.30g (1.20mmol) の $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{OAc})_3$ 、2水和物を添加すると、暗赤色透明溶液が得られた。0.66g

(4.84mmol) の NaOAc 、3水和物の添加後に pH が 8~9 に低下し、約 10 滴の 70% の HClO_4 溶液によって反応混合物の pH を 7~8 に調整した。

1.00g (8.18mmol) の NaClO_4 を添加すると黒色結晶が沈殿した。反応混合物を一夜静置した。次いで、沈殿物をガラスフィルターで▲ろ▼過し、エタノール/水 (85/15) で洗浄し、除湿器で KOH で脱水した。▲ろ▼液中に更に結晶 (光沢のある暗赤色結晶) が沈殿した。これらの結晶はもはや空気感受性でなかった。

$[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu-\text{O})_1(\mu-\text{OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ の合成
総ての溶媒を、使用前に (Mn^{III} を Mn^{IV} に酸化して $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2$ を形成せしめる酸素を完全に除去すべく) 脱ガス処理した (まず溶媒に真空を 5 分間適用し次いでアルゴンガスを導入する操作を 3 回繰り返した)。反応は、特に指示のない限り、アルゴン雰囲気下室温で生起させた。磁気攪拌機を備えた 25ml の丸底フラスコ内で、500mg (2.291mmol) の 1, 4, 7-トリメチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナンを 15ml のエタノール/水 (85/15) に溶解した。その結果、無色透明の溶液 (pH>11) が得られた。次いで、0.45g (1.80mmol) の $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{OAc})_3$ 、2aq を加えると、濁った暗褐色の溶液が得られた。1.00g (7.29mmol) の NaOAc 、3aq を加えると、pH が 8 に低下した。70% HClO_4 溶液を約 15 滴加えて、この反応混合物の pH を 5.0 に調整した。1.50g (12.24mmol) の NaClO_4 を加えると、該反応混合物の色が約 30 分で褐色から赤に変化した。この反応混合物を室温で一週間放置すると、当該生成物が赤い結晶の形態で沈殿した。この沈殿物をガラスフィルターで▲ろ▼過し、エタノール/水 (85/15) で洗浄し、除湿器で KOH により乾燥した。

$[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu-\text{O})_1(\mu-\text{OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_3$ の合成
総ての溶媒を、使用前に (Mn^{III} を Mn^{IV} に酸化して $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2$ を形成せしめる酸素を完全に除去すべく) 前述の方法で脱ガス処理した。反応は、特に指示のない限り、アルゴン雰囲気下室温で生起させた。磁気攪拌機を備えた 50ml の丸底フラスコ内で、500mg (2.90mmol) の 1, 4, 7, トリメチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナンを 9ml のエタノールに溶解した。その結果、無色透明の溶液 (pH>11) が得られた。次いで、0.75g (3.23mmol) の $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{OAc})_3$ 、2aq を加えると、濁った暗褐色の溶液が得られた。0.50g (6.00mmol) の

16

NaOAc 、3aq と 10ml の水とを加えると、pH が 8 に低下した。次いで、70% HClO_4 を 1.0ml 加えると (pH 1)、当該生成物を構成する褐色粉末が沈殿し始めた。この反応混合物を室温で数時間静置した。次いで、沈殿物をガラスフィルターで▲ろ▼過し、エタノール/水 (60/40) で洗浄し、除湿器で KOH により乾燥した。▲ろ▼液にはもはや沈殿物は観察されなかった。▲ろ▼液の色は 2 週間で緑褐色から無色に変化した。 $\text{Mn}(\text{III}, \text{IV})\text{MeTACN}$ は緑褐色の微晶質物質である。

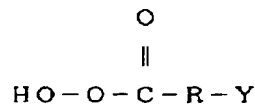
$[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu-\text{O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の合成

磁気攪拌機を備えた 50ml の丸底フラスコ内で、661.4mg の (4)、即ち $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu-\text{O})_1(\mu-\text{OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$ (0.823mmol) の結晶を微粉碎して紫色の粉末にした) を 40ml のエタノール/水混合物 (1/1) に溶解した。5 分間超音波処理し且つ室温で 15 分間攪拌すると総ての粉末が溶解し、暗赤色の中性溶液が得られた。トリエチルアミンを 4ml 加えると、前記反応混合物が暗褐色に変化した (pH>11)。すぐに 3.55g のヘキサフルオロリン酸ナトリウム (21.12mmol, NaPF_6) を加えた。室温で 15 分間攪拌した後、空気の下で前記混合物を▲ろ▼過して二酸化マンガンの一部を除去し、▲ろ▼液を一晩静置した。 MnO_2 と赤い結晶との混合物が形成された。固体物質を▲ろ▼過によって回収し、エタノールで洗浄した。フィルターにアセトニトリルを数ml 加えて、赤色結晶 (針状) を分離した。これらの結晶は容易に溶解し、アセトニトリルに不溶性の MnO_2 はフィルタ上に残った。アセトニトリル溶液を蒸発させると、当該生成物が赤い凝集塊 (フロック) の形態で得られた。本発明の漂白剤触媒の利点の 1 つは、加水分解及び酸化で安定性を示し、当該錯体自体が触媒活性を有し、種々の洗剤組成物で機能を果たすという点にある。本発明の触媒は、別の利点として、これまでに当業界で提案されてきた他のいずれのマンガン錯体より色々な点で優れている。本発明の触媒はまた、過酸化水素漂白剤の漂白作用だけでなく、有機及び無機ペルオキシ酸化合物の漂白作用も増進させる効果がある。本発明の漂白システムの驚くべき特徴の 1 つは、親水性の汚れ及び疎水性の汚れを両方とも含む広範囲の汚れに対して効果を発揮するという点にある。従来の Mn ベース触媒はいずれも、親水性の汚れにしか効果がない。本発明の漂白システムは更に、洗剤用酵素、例えばプロテアーゼ、セルラーゼ、リパーゼ、アミラーゼ、オキシダーゼ等に対して相溶性を示すという驚くべき特徴も有する。そこで本発明では、目的の 1 つとして、過酸化水素、過酸化水素遊離もしくは発生化合物、ペルオキシ酸及びその塩、ペルオキシ酸漂白剤前駆体、並びにこれらの混合物を含むペルオキシ化合物漂白剤類

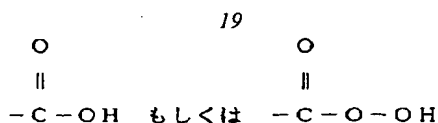
から選択した漂白剤を使用する漂白又は洗浄方法を提供する。この方法は、前述の一般式(A)のMn錯体を触媒量使用して前記漂白剤を活性化することを特徴とする。前記触媒成分は本発明の新規の物質である。このMn錯体触媒の有効量は、漂白剤水溶液中のマンガンのppm(parts per million)で表して、通常は0.001ppm~100ppm、好ましくは0.01ppm~20ppm、最も好ましくは0.1ppm~10ppmである。繊維及び製紙用パルプの漂白のような工業的漂白処理では、前記より高い含量が望まれ得る。家庭での洗濯に使用する場合は、前記含量より少なくするのが好ましい。本発明は、別の目的として、前述のペルオキシ化合物漂白剤と、該ペルオキシ化合物漂白剤の漂白作用を促進する触媒とを含む改良された漂白組成物も提供する。前記触媒は前述の一般式

(A)のMn錯体からなる。既述のように、本発明の改良された漂白組成物は、特定的には、本発明の範囲に含まれる新規の改良された洗剤漂白剤組成物、即ち前記ペルオキシ化合物漂白剤と前記Mn錯体触媒と界面活性剤とを含み、通常は洗浄カビルダーとこの種の組成物の他の公知の成分とをも含む組成物を形成するために洗剤組成物で使用され、また糸、繊維、紙、木材パルプ等の工業的漂白でも使用される。洗剤組成物中に含ませるMn錯体触媒の量は、洗濯液で所望の濃度が得られるように決定する。洗剤漂白組成物の用量が比較的低い場合、例えば日本のように約1g/lであるか又は米国のように約2g/lの場合には、組成物中のMn含量を0.0025~0.5%、好ましくは0.005~0.25%にし、例えば欧州で適用されているように製品の用量が多い場合には、組成物中のMn含量を0.0005~0.1%、好ましくは0.001~0.05%にする。ペルオキシ化合物漂白剤と前記漂白剤触媒とを含む組成物は7~13の広いpH範囲で効果を示すが、最適pH範囲は8~11である。本発明で使用し得るペルオキシ化合物漂白剤には、過酸化水素、過酸化水素遊離化合物、過酸化水素発生システム、ペルオキシ酸及びその塩、ペルオキシ酸漂白剤前駆体システム、並びにこれらの混合物がある。過酸化水素源は当業者には良く知られている。これらの源としては、アルカリ金属過酸化物、過酸化尿素のような有機過酸化物漂白化合物、無機過酸塩漂白化合物、例えばアルカリ金属過ホウ酸塩、過炭酸塩、過リン酸塩及び過硫酸塩が挙げられる。これらの化合物を2種類以上混合したものを使用してもよい。とりわけ好ましいのは過炭酸ナトリウム及び過ホウ酸ナトリウム、特に過ホウ酸ナトリウム一水和物である。過ホウ酸ナトリウム一水和物は貯蔵安定性が高い上に漂白剤水溶液に極めて迅速に溶解するため、四水和物より好ましい。環境上の観点からは、過炭酸ナトリウムが好ましいといえる。これらの漂白剤化合物は単独で、又はペルオキシ酸漂白剤前駆体と組合わせて使用し得る。ペルオキシ酸漂

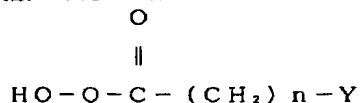
白剤前駆体の使用は、白色繊維布製品の全体的白さを増大させる上で、また衛生上の観点からも有利であり得る。ペルオキシ酸漂白剤前駆体は既に公知であり、例えば英国特許第836,988号、第864,798号、第907,356号、第1,003,310号及び第1,519,351号、ドイツ特許第3,337,921号、欧州特許出願(EPA)第0185522号、第0174132号、第0120591号、米国特許第1,246,339号、第3,332,882号、第4,128,494号、第4,412,934号及び第4,675,393号に詳述されている。他の有用なペルオキシ酸漂白剤前駆体類は、米国特許第4,751,015号、第4,397,757号、EPA-第284292号、第331,229号及び第0303520号に記載のような第四アンモニウム置換ペルオキシ酸前駆体である。この種のペルオキシ酸漂白剤前駆体の具体例としては、2-(N,N,N-トリメチルアンモニウム)-エチル-4-スルホフェニルカーボネート(SPCC); N-オクチル, N,N-ジメチル-N10-カルボフェノキシデシルアンモニウムクロライド(ODC); 3-(N,N,N-トリメチルアンモニウム)-プロピルナトリウム-4-スルホフェニルカルボキシレート、並びにN,N,N-トリメチルアンモニウムトルイルオキシベンゼンスルホネートが挙げられる。これらの漂白剤前駆体類の中で好ましいのは、アシルフェノールスルホネート及びアシルアルキルフェノールスルホネートのようなエステル類、アシルアミド、並びに第四アンモニウム置換ペルオキシ酸前駆体である。極めて好ましい活性剤としては、ナトリウム-4-ベンゾイルオキシベンゼンスルホネート; N,N,N',N'-テトラアセチルエチレンジアミン; ナトリウム-1-メチル-2-ベンゾイルオキシベンゼン-4-スルホネート; ナトリウム-4-メチル-3-ベンゾイルオキシベンゾエート; SPCC; トリメチルアンモニウムトルイルオキシベンゼンスルホネート; ナトリウムノナノイルオキシベンゼンスルホネート; ナトリウム-3,5,5-トリメチルヘキサノイルオキシベンゼンスルホネート; グルコースペンタアセテート及びテトラアセチルシロースが挙げられる。有機ペルオキシ酸も適当なペルオキシ化合物として使用し得る。この種の物質は通常下記一般式



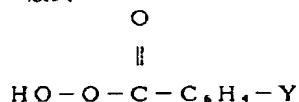
で示される。式中、Rは炭素原子数1~約22のアルキレンもしくは置換アルキレン基、又はフェニレンもしくは置換フェニレン基であり、Yは水素、ハロゲン、アルキル、アリール又は下記の式



で示される基である。本発明で使用し得る有機ペルオキシ酸はペルオキシ基を又は2つ含み得、且つ脂肪族又は芳香族であり得る。有機ペルオキシ酸が脂肪族の場合は、未置換酸が下記の一般式



で示される。式中、Yは例えばH、CH₃、CH₂Cl、COOH又はCOOOHであり得、nは1~20の整数である。有機ペルオキシ酸が芳香族の場合は、未置換酸が下記の一般式



で示される。式中、Yは水素、アルキル、アルキルハロゲン、ハロゲン、COOH又はCOOOHである。本発明で有用な典型的モノペルオキシ酸には、下記のようなアルキルペルオキシ酸及びアリールペルオキシ酸がある：

(i) ペルオキシ安息香酸及び環置換ペルオキシ安息香酸、例えばペルオキシ- α -ナフトエ酸；

(ii) 脂肪族、置換脂肪族及びアリールアルキルモノペルオキシ酸、例えばペルオキシラウリン酸、ペルオキシステアリン酸及びN、N-フタロイルアミノペルオキシカプロン酸。

本発明で有用な典型的ジペルオキシ酸としては、下記のようなアルキルジペルオキシ酸及びアリールジペルオキシ酸が挙げられる：

(iii) 1, 12-ジペルオキソジデカン二酸；

(iv) 1, 9-ジペルオキシアゼライン酸；

(v) ジペルオキシブラシル酸；ジペルオキシセバシン酸及びジペルオキシイソフタル酸；

(vi) 2-デシルジペルオキシブタン-1, 4-二酸；

(vii) 4, 4'-スルホニルビスペルオキシ安息香酸。

本発明で使用し得る無機ペルオキシ酸塩は例えばモノ過硫酸カリウムである。本発明の洗剤漂白剤組成物は前述の成分を有効量組合わせて調製し得る。この「有効量」というのは、得られた混合物を水と組合わせて布、織物及び他の製品の洗濯及び洗浄に使用できる水性媒質を形成した時に各成分が目的の効果を発揮するような量を意味する。特に、本発明の洗剤漂白剤組成物は例えば約2~30重量%、好ましくは5~25重量%の過酸化化物

20

合物を含むように配合し得る。ペルオキシ酸はそれよりやや少ない量、例えば1~約15重量%、好ましくは2~10重量%使用し得る。ペルオキシ酸前駆体は、ペルオキシ酸とほぼ同じ含量、即ち1~15重量%、好ましくは2~10重量%で、過酸化化物化合物と組合わせて使用し得る。この種の組成物中のマンガニ錯体触媒の含量は、洗濯液中に必要なMn濃度が得られるように選択する。このマンガニ錯体触媒の量は通常は、Mn含量が0.0005~約0.5重量%、好ましくは0.001~0.25重量%になるように決定する。本発明の漂白剤触媒は、公知の一般的な界面活性剤及び洗浄力ビルダーの殆どいづれに対しても相溶性を示す。界面活性剤としては、石鹸のような天然性のもの、又は陰イオン系、非イオン系、両性、双性イオン系、陽イオン系の合成活性剤、並びにこれらの混合物を使用し得る。適当な界面活性剤は何種類も市販されており、例えばSchwartz, Perry及びBerchの“Surface Active Agents and Detergents”, Vol. I及びIIのような文献に詳述されている。界面活性剤の総含量は50重量%以下、好ましくは組成物の約1~40重量%、最も好ましくは4~25重量%にし得る。合成陰イオン界面活性剤は通常、炭素原子数約8~約20のアルキル基を含む有機硫酸及びスルホン酸の水溶性アルカリ金属塩である。この場合のアルキルという用語の意味には、高級アリール基のアルキル部分が含まれる。適当な合成陰イオン洗剤化合物の具体例としては、アルキル硫酸ナトリウム及びアンモニウム、特に、例えば獣脂もしくはヤシ油から製造した高級アルコール(C₈~C₁₈)を硫酸処理することによって形成したもの；アルキル(C₉~C₂₀)ベンゼンスルホン酸ナトリウム及びアンモニウム、特に線状第二アルキル(C₁₀~C₁₅)ベンゼンスルホン酸ナトリウム；ナトリウムアルキルグリセリルエーテルスルフェート、特に獣脂もしくはヤシ油から誘導した高級アルコール及び石油から誘導した合成アルコールのエステル；ヤシ油脂肪酸モノグリセリド硫酸及びスルホン酸ナトリウム；高級(C₉~C₁₈)脂肪アルコールアルキレンオキシド特にエチレンオキシドの反応生成物の硫酸エステルのナトリウム塩及びアンモニウム塩；イセチオン酸でエステル化し且つ水酸化ナトリウムで中和したヤシ油脂肪酸のような脂肪酸の反応生成物；メチルタウリン脂肪酸アミドのナトリウム塩及びアンモニウム塩；モノスルホン酸アルカン、例えば α -オレフィン(C₈~C₂₀)を重亜硫酸ナトリウムと反応せしめることによって誘導したもの、及びパラフィンとSO₂及びCl₂と反応させ次いで塩基で加水分解してランダムスルホン酸塩にすることにより誘導したもの；C₇~C₁₂ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム及びアンモニウム；並びにスルホン酸オレフィンが挙げられる。スルホン酸オレフィンとは、オレフィン特にC₁₀~C₂₀ α -オレフィ

21

ンを SO_3 と反応させ、反応生成物を中和し且つ加水分解して形成した物質のことである。好ましい陰イオン洗剤化合物は $(\text{C}_{11} \sim \text{C}_{15})$ アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、 $(\text{C}_{16} \sim \text{C}_{18})$ アルキル硫酸ナトリウム及び $(\text{C}_{16} \sim \text{C}_{18})$ アルキルエーテル硫酸ナトリウムである。使用し得る適当な非イオン界面活性剤化合物の具体例としては特に、酸化アルキレン、通常は酸化エチレンと、アルキル $(\text{C}_6 \sim \text{C}_{22})$ フェノールとの通常5～25EOの、即ち分子当たり5～25の酸化エチレン単位を含む反応生成物；線状もしくは分枝状の脂肪族 $(\text{C}_8 \sim \text{C}_{18})$ 第一もしくは第二アルコールと酸化エチレンとの通常3～30EOの縮合生成物、並びに酸化エチレンを酸化プロピレンとエチレンジアミンとの反応生成物と縮合反応させて形成した物質が挙げられる。他のいわゆる非イオン界面活性剤には、アルキルポリグリコシド、長鎖酸化第三アミン、長鎖酸化第三ホスフィン及びジアルキルスルホキシドがある。本発明の組成物は両性又は双性イオン界面活性剤も適量含み得るが、これらの活性剤は比較的高価であるため、通常は使用しない方が望ましい。両性又は双性イオン洗剤化合物を使用する場合には通常、これらより一般的な合成陰イオン及び非イオン活性剤をベースとする組成物中に少量使用する。既述のように、本発明の組成物は石鹼も含み得る。その量は25重量%未満が好ましい。石鹼は特に、二成分混合物（石鹼／陰イオン界面活性剤）、又は非イオン化合物もしくは合成陰イオン化合物と非イオン化合物との混合物を含む三成分混合物の形態で使用する少量で効果を発揮する。使用する石鹼はナトリウム石鹼が好ましいが、飽和又は不飽和 $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{24}$ 脂肪酸のカリウム塩又はこれらの混合物であってもよい。これらの石鹼の量は、約0.5～約25重量%の範囲で選択し得るが、起泡を制御する場合は通常約0.5～約5重量%で十分である。洗浄力に有益な効果を与えるためには、約2～約20重量%、特に約5～約10重量%の石鹼を使用する。これは、石鹼が補助的ビルダーとして機能する時に硬水で使用する組成物において特に有効である。本発明の洗剤組成物は通常、洗浄力ビルダーも含む。ビルダーは1) カルシウムイオン封鎖剤、2) 沈澱剤、3) カルシウムイオン交換物質及び4) これらの混合物から選択する。カルシウムイオン封鎖剤からなるビルダーの具体例としては、アルカリ金属ポリホスフェート、例えばトリポリリン酸ナトリウム；ニトリロトリ酢酸及びその水溶性塩；エーテルポリカルボン酸、例えばカルボキシメチルオキシシコハク酸；オキシジシコハク酸、メリット酸のアルカリ金属塩；エチレンジアミンテトラ酢酸；ベンゼンポリカルボン酸；クエン酸、及び米国特許第4,144,226号及び第4,146,495号に開示されているポリアセタールカルボキシレートが挙げられる。沈澱剤ビルダーの具体例としては、オルトリン酸ナトリウム、炭酸ナトリウム及び炭酸ナトリウム／

22

方解石が挙げられる。カルシウムイオン交換ビルダーの具体例としては、種々のタイプの水不溶性結晶質又は非晶質アルミノシリケートが挙げられ、中でもゼオライトは良く知られている。特に、本発明の組成物は前述の有機又は無機ビルダーのうち任意のもの、例えばトリポリリン酸ナトリウムもしくはカリウム、ピロリン酸ナトリウムもしくはカリウム、オルトリン酸ナトリウムもしくはカリウム、炭酸ナトリウムもしくは炭酸ナトリウム／方解石混合物、ニトリロトリ酢酸のナトリウム塩、クエン酸ナトリウム、カルボキシメチルマロネート、カルボキシメチルオキシシコハク酸並びに水不溶性結晶質もしくは非晶質アルミノシリケートビルダー、又はこれらの混合物を含み得る。ビルダーの含量は例えば5～80重量%、好ましくは10～60重量%にし得る。本発明の洗剤組成物は、前述の成分以外に、任意の一般的添加剤をこれらの添加剤が繊維製品洗濯用洗剤組成物で通常使用される量で含み得る。この種の添加剤としては、起泡増進剤例えばアルカノールアミド、特にパーム核脂肪酸及びヤシ油脂肪酸から誘導したモノエタノールアミド、消泡剤例えばリン酸アルキル及びシリコーン、汚れ再付着防止剤例えばカルボキシメチルセルロースナトリウム及びアルキルもしくは置換アルキルセルロースエーテル、他の安定剤例えばエチレンジアミンテトラ酢酸及びホスホン酸誘導体（即ちDequest^(R)タイプ）、繊維柔軟剤、無機塩例えば硫酸ナトリウム、並びに通常は極めて微量使用される蛍光剤、香料、酵素例えばプロテアーゼ、セルラーゼ、リパーゼ、アミラーゼ、オキシダーゼ、殺菌剤、着色剤等が挙げられる。洗剤組成物中で多機能特性を示す他の任意的な、但し極めて望ましい添加剤として、分子量1,000～2,000,000のポリマー物質を0.1～約3重量%導入してもよい。このポリマー物質はアクリル酸、マレイン酸又はこれらの酸の塩もしくは無水物のホモポリマーもしくはコポリマー、ビニルピロリドン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル並びに他の重合可能なビニルモノマーであり得る。この種のポリマー物質の好ましい具体例としては、ポリアクリル酸もしくはポリアクリレート；ポリマレイン酸／アクリル酸コポリマー；70：30アクリル酸／マレイン酸ヒドロキシエチルコポリマー；1：1スチレン／マレイン酸コポリマー；イソブチレン／マレイン酸及びジイソブチレン／マレイン酸コポリマー；メチルビニルエーテル及びエチルビニルエーテル／マレイン酸コポリマー；エチレン／マレイン酸コポリマー；ポリビニルピロリドン並びにビニルピロリドン／マレイン酸コポリマーが挙げられる。本発明の洗剤漂白剤組成物は、さらした粒子、例えば粉末又は顆粒の形態にする場合には、洗剤組成物の製造で一般的に使用されている任意の方法、例えばスラリーを調製し次いで噴霧乾燥により洗剤基本粉末を形成し、これに感熱性成分、例えばベルオキシ化合物漂白剤及び他の任意的な所

望の成分、並びに漂白剤触媒を乾燥物質として加える方法によって製造し得る。但し、漂白剤触媒を加える洗剤基本粉末組成物自体は、他の様々な方法、例えばいわゆる部分-部分加工 (part-part processing)、ノンタワールート (non-tower route) 加工、ドライブレンド、アグロメレーション、造粒、押出、圧縮及び稠密化等によって製造し得る。これらの方法は当業者には良く知られており、本発明の範囲には含まれない。漂白剤触媒は、ペルオキシ化合物漂白剤を含んだ洗濯/漂白水に別個に加えることもできる。その場合は、漂白剤触媒が洗剤添加剤製品として使用されることになる。この種の添加剤製品は通常の洗剤組成物の性能を補足又は増進するためのものであり、この種の洗剤組成物の成分のうち任意のものを含み得るが、完全に配合された洗剤組成物の成分の総てを含むことはない。このような添加剤製品は通常 (アルカリ性) 過酸化水素源を含有した水性液に加えるが、場合によっては添加剤製品を予備洗濯又は濯ぎで別個の処理剤として使用してもよい。前述の実施態様における添加剤製品は、当該化合物を単独で、又は好ましくはキャリアーと組み合わせて含み得る。キャリアーは例えば相溶性の水性もしくは非水液体媒質、粒状支持体又は可撓性非粒状支持体であり得る。相溶性粒状支持体の具体例としては、クレイ及び他のアルミノシリケートのような不活性物質、例えば天然及び合成ゼオライトが挙げられる。他の相溶性粒状キャリアー物質には、水和可能な無機塩、例えば炭酸塩及び硫酸塩がある。本発明の漂白剤触媒は他の製品形態、例えばフレーク、タブレット、バー及び液体形態の洗剤漂白剤組成物、特に非水液体洗剤組成物に配合することもできる。本発明の漂白剤触媒を混入することができる前述のごとき非水液体洗剤組成物は当業者には公知であり、例えば米国特許第2,864,770号、第3,368,977号、第4,772,142号、英国特許第1,205,711号、第1,370,377号、第2,194,536号、西ドイツ特許出願 (DE-A-) 第2,233,771号及び欧州特

許出願第0,028,849号に様々な組成が開示されている。これらの組成物は通常、分散固相を含む又は含まない非水液体媒質からなる。この非水液体媒質は液体界面活性剤、好ましくは液体非イオン界面活性剤; 非極性液体媒質例えば液体パラフィン; 極性溶媒例えばグリセロール、ソルビトール、エチレングリコールのようなポリオールを任意に低分子一価アルコール例えばエタノールもしくはイソプロパノールと組合わせたもの; 又はこれらの混合物であり得る。前記固相はビルダー、アルカリ、研磨剤、ポリマー、クレイ、他の固体イオン界面活性剤、漂白剤、蛍光剤及び他の一般的固体洗剤成分であり得る。以下に非限定的実施例を挙げて、本発明をより詳細に説明する。

実施例

実験は、電磁攪拌機、熱電対及びpH電極を備えた温度制御ガラスビーカー内、または実際の洗濯機条件下で実施した。

ガラス容器実験条件

ほとんどの実験は一定温度40℃で実施した。実験には、脱塩水、硬化脱塩水 (hardened-up demineralised water) または水道水 (16°FH) を適用した。Ca/Mg原溶Ca:Mg=4:1 (重量比) を使用して水の硬度を調節した。実施例においては組成物を使用する場合には、その投与量は合計で約6g/lの量とした。使用した漂白剤非含有のベース洗剤組成物の組成は以下の通りである。過ホウ酸ナトリウム-水塩の量は、投与量6g/lにおいて計算すると、8.6mmol/lのH₂O₂を与える約15%とした。ほとんどの場合に触媒は、10⁻⁶~10⁻⁵mol Mn/lの濃度で投与した。40℃の実験においては初期pHは10.5に調節した。漂白モニターとして、紅茶しみがついた綿試験布を使用した。水道水中で濯いだ後、試験布を回転式乾燥機中で乾燥した。洗濯の前後に、Zeiss Elrephometerにおいて反射 (R₄₆₀*) を測定した。1つの試験布に付き2つの値の平均をとった。

漂白剤を含まない洗剤組成物 (%)

	A	B	C	D	E
アニオン性界面活性剤	13	12	13	8	8
非イオン性界面活性剤	5	13	5	13	7
三リン酸ナトリウム	40	—	—	—	—
ゼオファイト	—	39	—	35	27
ポリマー	—	6	—	5	5
炭酸ナトリウム	—	15	36	16	11
方解石	—	—	24	—	—
ケイ酸ナトリウム	8	—	7	1	1

25				26	
Na ₂ SO ₄	20	-	-	-	23
Savinase (登録商標) 顆粒 (タンパク質分解酵素)	-	-	-	-	1
水及び微量成分	14	15	15	22	17

実施例 I

本発明の幾つかのマンガン触媒による漂白剤効能を、他のCo及びMnベースの触媒のものと比較した。

触媒

	金属濃度 $\Delta R460^*$	
	(mol/l) (15分)	(60分)
-	1	7
CoCo*	12×10^{-6}	9
Mn ^{II} (CF ₃ SO ₃) ₂	6×10^{-6}	4
Mn ^{II} グルコネート	5×10^{-6}	4
Mn ^{II} -(μ-O) ₂ (TACN) ₂ -(ClO ₄) ₂	10×10^{-6}	6
Mn ^{II} -(μ-O) ₂ (μ-OAc) ₂ (Me-TACN) ₂ -(ClO ₄) ₂	2.5×10^{-6}	14
Mn ^{II} Mn ^{IV} (μ-O) ₂ (μ-OAc) ₂ (Me-TACN) ₂ -(ClO ₄) ₂	3.4×10^{-6}	16
Mn ^{IV} -(μ-O) ₂ (Me-TACN) ₂ -(PF ₆) ₂	3.7×10^{-6}	19

*条件：ガラス容器実験；洗剤組成物なし；脱塩水；T=40℃；t=60分；pH=10.5；[H₂O₂]= 8.6×10^{-3} mol/l。

*CoCoは、11, 23-ジメチル-3, 7, 15, 19-テトラアザトリシロ[19. 3. 1. 1. 9, 13]ヘキサコサ-2, 7, 9, 11, 13(26), 14, 19, 21(25), 22, 24-デカエン-25, 26-ジオレート-Co₂Cl₂(特許EP-A-0408131号に記載)の省略形である。上記結果は明らかに、新規のMn触媒の効能が、触媒を含まない系並びに他のMn及びCoベースの触媒より優れていること※

20※とを示している。

実施例 II

この実施例においては、本発明のマンガン触媒による漂白剤効能を、同じ濃度の他のマンガン触媒のものと比較した。

条件：ガラス容器実験；洗剤組成物なし；脱塩水；t=30分；T=40℃；pH=10.5；[H₂O₂]= 8.6×10^{-3} mol/l。

	Mn濃度 (mol/l)	
	$\Delta R460$	$\Delta R460^*$
-	4	
Mn ^{II} Cl ₂	$1 \cdot 10^{-5}$	9
Mn ^{II} グルコネート	$1 \cdot 10^{-5}$	10
Mn-ソルビトール。	$1 \cdot 10^{-5}$	11
Mn ^{II} -(μ-O) ₂ (μ-OAc) ₂ (Me-TACN) ₂ -(ClO ₄) ₂	$1 \cdot 10^{-5}$	29

上記結果は明らかに、Mn^{II}-(μ-O)₂(μ-OAc)₂(Me-TACN)₂-(ClO₄)₂触媒の漂白剤触媒作用が、同じマンガン濃度の既に公知のMnベースの触媒より優れていることを示している。

実施例 III

この実施例は、[Mn^{II}-(μ-O)₂(μ-OAc)₂(Me-TACN)₂](ClO₄)₂触媒濃度が漂白剤効能に及ぼす効果を示す。

条件：ガラス容器実験；洗剤組成物なし；T=40℃；t=30分間；pH=10.5；脱塩水；[H₂O₂]= 8.6×10^{-3} mol/l。

Mn濃度 (mol/l)	$\Delta R460^*$
-	4
10^{-7}	8
10^{-6}	17
2×10^{-6}	21
5×10^{-6}	26
10^{-5}	29

上記結果は、極めて低い濃度においてさえ、また幅広い濃度範囲で、強力な触媒作用を示している。

実施例 IV

20℃における種々の触媒による漂白剤効能を比較した。

条件：ガラス容器実験；洗剤組成物なし；脱塩水；T=20℃；t=60分間；pH=10.5；[H₂O₂]= 8.6×10^{-3} mol/l；[金属]= 10^{-5} m

0.1/l。

27		28	
触媒		$\Delta R 460^*$	
—		2	
Mn-ソルビトール ₂		3	
CoCo*		7	
Co ^{III} (NH ₃) ₅ Cl**		8	
[Mn ^{III} ₂ (μ-O) ₁ (μ-OAc) ₂ (Me-TACN) ₂](ClO ₄) ₂		20	

CoCo*—実施例Iに記載の説明参照

Co^{III}(NH₃)₅Cl**—特許EP-A-0272030号(Interox)に記載のコバルト触媒。

上記結果から、本発明の触媒が、他の公知の触媒は特に有効とは見られない温度である20℃において尚かなり良く効果を発揮することが判る。

実施例V温度の関数としてのMn^{III}₂(μ-O)₁(μ-OAc)₂(Me-TACN)₂触媒の漂白剤効能を示す。条件：ガラス容器実験；洗剤組成物なし；脱塩水；pH 10；t=20分間；[Mn]=10⁻⁵mol/l；[H₂O₂]=8.6×10⁻³mol/l。

温度℃	触媒	
	—	+
	$\Delta R 460^*$	
20	1	9
30	2	15
40	3	23
50	5	28
60	7	30

上記結果は、広範囲にわたる温度で触媒が有効であることを示している。

実施例VIこの実施例は、種々の粉末組成物におけるMn^{III}₂(μ-O)₁(μ-OAc)₂(Me-TACN)₂触媒の漂白剤触媒作用を示す。

条件：ガラス容器実験；T=40℃；t=30分間；p

10 H=10.5；脱塩水；投与量 14.3%の過ホウ酸一水塩を含む洗剤組成物6g/l；[Mn]=2.3×10⁻⁶mol/l。

製品組成物	触媒	
	—	+
	$\Delta R 460^*$	
—	4	21
(A)	4	13
(B)	4	22
(C)	3	18

上記結果から、ビルダーとして例えばセオライト、炭酸塩及び三リン酸ナトリウムを含む種々のタイプの組成物において漂白剤触媒作用が得られることは明らかである。

実施例VII洗濯に際して種々の洗剤酵素の安定性に及ぼす[Mn^{IV}₂(μ-O)₃(Me-TACN)₂]の作用を調査した。

30 条件：ガラス容器実験；40℃；65分間；16° FH水道水；合計投与量5g/l（（8.6×10⁻³mol/lのH₂O₂を与える）17.2%の過ホウ酸ナトリウム一水塩を含むまたは含まない洗剤組成物D）；—または+触媒（濃度2.5×10⁻⁶mol/l）；—または+酵素（活性プロテアーゼ〜95GU/ml*、リパーゼ〜3LU/ml*）。実験中の酵素活性の変化を、時間積分活性フラクション（t. i. a. f.）、即ち酵素活性対時間（即ち65分間）の曲線下の面と、酵素が失活しなかった場合の理論的な酵素活性対時間（即ち65分間）の曲線下の面との比として表した。

29

漂白剤効能

 $\Delta R460^*$ 漂白剤 過ホウ酸塩 過ホウ酸塩 漂白剤 過ホウ酸塩 過ホウ酸塩
なし 触媒 触媒 なし 触媒 触媒

Savinac***	0	0	24	0.60	0.69	0.72
Durazym***	0	7	25	0.88	0.85	0.77
Esperase***	0	7	23	0.92	0.79	0.74
Primase***	0	6	22	0.91	0.83	0.77
Lipolase***	0	7	26	0.99	0.83	0.86

上記数字は、過ホウ酸塩+触媒の強力な漂白系が、洗濯の際の酵素の安定性に

30

酵素の安定性

t. i. a. f.

この実施例は、TAED/過ホウ酸塩漂白系の効能が、触媒を使用することにより著しく向上したことを示している。

VIII C

条件：ガラス容器実験；20℃；30分間；pH10；16° FH水道水；合計投与量6g/l（7.5/6.1%の過ホウ酸ナトリウム一水塩/SPCCを含む洗剤組成物D）；-または+Mn^{IV}2（μ-O）3（Me-TACN）2；[触媒]=2.5×10⁻⁶mol/l。

触媒	-	+
$\Delta R460^*$	14	17

上記データから、20℃においてさえも、前駆体（SPCC）/過ホウ酸塩漂白系を使用して漂白剤効能の著しい向上が得られることは明らかである。

実施例IX

この実施例は、TAED（テトラアセチルエチレンジアミン）を含む現在市販の漂白剤系と比較した場合の、実際の機械洗濯条件下での種々のしみにおける漂白剤効能を示す。

条件：Miele W 736洗濯機；40℃（公称）の短時間（17分間）洗濯サイクル、最高39℃で6分間；16° FH水道水；漂白モニターを含む中程度に汚れた綿洗濯物3kg；合計投与量100g/実験（14.3%の過ホウ酸ナトリウム一水塩+0.04%のMn^{III}Mn^{IV}（μ-O）（μ-OAc）2（Me-TACN）2または7.5/2.3/0.24%の過ホウ酸ナトリウム一水塩/TAED/Dequst 2041のいずれかを含む洗剤組成物E）。“Dequst”は、Monsanto市販のポリホスホネートの登録商標である。

全く悪影響を及ぼさないことを示している。

* このグリシン単位（GU）の詳細は特許EP 0 405 901号（Unilever）に定義されている。

** このリパーゼ単位（LU）の詳細は特許EP 0 258 068号（NOVO）に定義されている。

*** NOVO NORDISKから市販の酵素。

実施例VIII I

過酸及び前駆体/過ホウ酸塩系の漂白能に及ぼすMn^{IV}2（μ-O）3（Me-TACN）2の作用。この実験に使用した前駆体は、N，N，N'，N'-テトラアセチルエチレンジアミン（TAED）及びSPCCである。

VIII A

条件：ガラス容器実験；洗剤組成物不在；40℃；30分間；pH10.5；脱塩水；[触媒]=2.5×10⁻⁶mol/l；[過酸]=8×10⁻³mol/l。

	触媒	
	-	+
	$\Delta R460^*$	
過酢酸	9	20
一過硫酸ナトリウム	13	22

上記データから、有機及び無機過酸化合物を用いて漂白剤触媒作用が得られることは明らかである。

VIII B

条件：ガラス容器実験；40℃；30分間；pH10.0；16° FH水道水；合計投与量6g/l（7.5/2.3/0.07%の過ホウ酸ナトリウム一水塩/TAED/Dequst*（登録商標）2041を含む洗剤組成物D）；-または+Mn^{IV}2（μ-O）3（Me-TACN）2；[触媒]=2.5×10⁻⁶mol/l。

触媒	-	+
$\Delta R460^*$	6	20

31 しみ	32 反射値 ($\Delta R460^*$)	
	現行	Mn-触媒
EMPA 116 (血液/ミルク)	10	12
EMPA 114 (ワイン)	22	26
BC-1 (紅茶)	1	10
AS-10 (カゼイン)	26	28

しみ落ち

(数字が小さいほど結果がより良いことを示す)

	現行	Mn
ケチャップ	16.0	14.0
カレー	15.7	14.3
クロフサスグリ	20.0	10.0

上記結果は、種々の試験布及びしみにおいて本発明の触媒が現行のTAED系より優れた効能を発揮すること、及びプロテアーゼ活性が悪影響を受けないこと (AS10の結果から) を示している。

実施例X

*

試料	加水分解安定性
$[Mn^{IV}_4(\mu-O)_6(TACN)_4]-(ClO_4)_2$	有
$[Mn^{III}_2(\mu-O)_2(\mu-OAc)_2(Me-TACN)_2]-(ClO_4)_2$	有
$[Mn^{III}_2Mn^{IV}(\mu-O)_2(\mu-OAc)_2(Me-TACN)_2]-(ClO_4)_2$	有
$[Mn^{IV}_2(\mu-O)_2(Me-TACN)_2]-(PF_6)_2$	有

上記データから、新規のマンガン触媒は加水分解安定性の要求を満足し、本発明に従う使用に適していることが判る。

実施例XI

本発明の触媒の酸化安定性は、次亜塩素酸塩のような強

※力な酸化剤の存在下で、pH10~11における水溶性と均質性において定義される。pH10~11のMn錯体の 5×10^{-5} モル溶液を用いて酸化安定性試験を実施した。同量の 10^{-3} モル次亜塩素酸塩を加えた後、前述のごとく透明度を測定した (実施例X参照)。

試料	酸化安定性
$[Mn^{IV}_4(\mu-O)_6(TACN)_4]-(ClO_4)_4$	有

$[Mn^{IV}_2(\mu-O)_3(Me-TACN)_2]-(PF_6)_2$ 有
上記データから、本発明の両Mn^{IV}錯体は、次亜塩素酸塩の存在下に起こり得るような酸化安定性の要求を満足することが判る。

実施例XII

本発明の触媒の分配安定性は、濡らした粉末洗剤組成物中での着色酸化 (水酸化) マンガン形成に対する安定性

として定義される。3mgの触媒を、18gの洗剤組成物Bと、2.48gの硫酸ナトリウムと、3.52gの過ホウ酸ナトリウム一水塩とからなる生成物0.2gにゆっくり加え、最後に、この混合物に水0.2mlを加えた。10分後、そのままスラリーの変色を観察した。

試料	安定性
$[Mn^{IV}_4(\mu-O)_6(TACN)_4]-(ClO_4)_4$	有
$[Mn^{IV}_2(\mu-O)_3(Me-TACN)_2]-(PF_6)_2$	有

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 6 L 3/02				
(72) 発明者	カリン・ファン・デル・ヘルムーラデマケ ル オランダ国、3137・ペー・ペー・フラール ディングン、ロベルト・スフマンリング・ 31			(72) 発明者 ルドルフ・ヨハン・マルテンス オランダ国、3134・エヌ・エヌ・フラール ディングン、オーステルストラート・77
(72) 発明者	イアン・ハイポリテス・クツク オランダ国、3136・ペー・ヘー・フラール ディングン、ズワルウエンラーン・410			(72) 発明者 トン・スワルトフ オランダ国、3223・テー・エー・ヘレフオ ートスルイス、デブツシストラート・3 (72) 発明者 マルテン・ロベルト・ペー・ファン・フリ エト オランダ国、2026. ゼット・カー・ハール レム、フエルギエルデウエヒ・266

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.